

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-321834

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

H01L 29/66
H01L 21/208
H01L 29/06
H01L 29/80

(21)Application number : 10-063461

(71)Applicant : HITACHI EUROP LTD

(22)Date of filing : 13.03.1998

(72)Inventor : SATO TOSHIHIKO
AHMED HAROON

(30)Priority

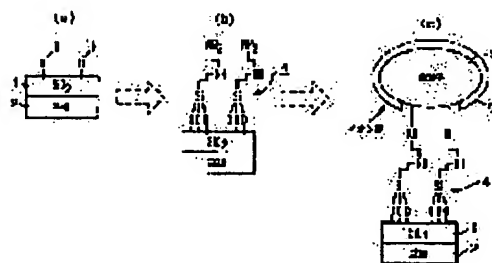
Priority number : 97 97301689 Priority date : 13.03.1997 Priority country : EP

(54) METHOD FOR GROWING NANOMETER-SCALE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable use as a quantum electrode device such as a single electron transistor.

SOLUTION: Nanometer-scale particles 3 of Au, for example, are caused to adhere onto an SiO₂ surface layer 1 having receptor sites 4 of a first electric polarity provided by processing with an APTMS solution. The Au particles 3 has a surface charge 5 of the opposite second polarity by surface-absorbed citrate ions, for example. As a result, those particles are attracted to the surface sites on a substrate. The Au particles caused to adhered are released from the substrate sites following that. Those particles move on the substrate and are united to be a low-dimensionally integrated construction. It is possible to produce this integrated construction in an irregular surface part on the surface of the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

BEST AVAILABLE COPY

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 L 29/66

H 0 1 L 29/66

21/208

21/208

Z

29/06

29/06

29/80

29/80

A

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-63461

(22)出願日 平成10年(1998)3月13日

(31)優先権主張番号 9 7 3 0 1 6 8 9 . 2

(32)優先日 1997年3月13日

(33)優先権主張国 イギリス (GB)

(71)出願人 597052189

ヒタチ ヨーロッパ リミテッド

イギリス国、パークシャー エス・エル6

8ワイ・イー、メイデンヘッド、ローワ

ー クックハム ロード、ホワイトブルッ

ク パーク (番地なし)

(72)発明者 佐藤 俊彦

イギリス国、ケンブリッジ シー・ビー4

1ワイ・イー、ジョージ ナットール

クロース 1

(74)代理人 弁理士 宮田 和子 (外1名)

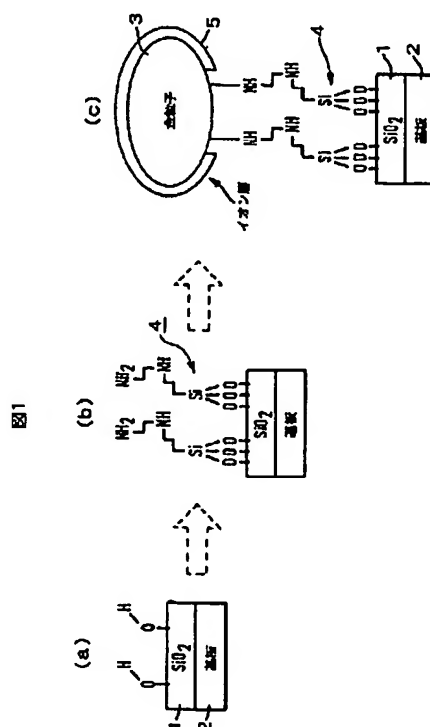
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノメータ・スケール粒子の成長方法

(57)【要約】

【解決手段】例えばAuのナノメータ・スケール粒子(3)は、APTMS溶液による処理で第1の電気極性のレセプタサイト(4)が付与されたSiO₂表面層(1)上に被着される。Au粒子(3)は、例えば表面吸着されたシトラート・イオンによる第2の逆極性の表面電荷(5)を有し、その結果、それらの粒子は基板上の当該表面サイトへ引きつけられる。被着されたAu粒子は、ついで、基板サイトから解放され、それらの粒子は基板上を移動して低次元の集合構造となるよう合体する。この集合構造は、基板の表面上の表面不規則部に生成することができる。

【効果】この構造は、単一電子トランジスタのような量子電子デバイスに用いることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板(1, 2)上にナノメータ・スケールの粒子(3)を成長させる方法であって、基板の表面上に第1の電気極性のレセプタサイト(4)を設け、前記粒子(3)は基板上の前記表面サイトに引きつけられるよう第2の逆極性の表面電荷(5)を有し、前記粒子を前記表面サイトから解放することにより、前記粒子が基板上を移動し集合状態へ合体することを特徴とする、ナノメータ・スケールの粒子(3)を成長させる方法。

【請求項2】前記基板は表面不規則部(17a, 17b)を有し、前記解放された粒子は当該不規則部に集合する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記レセプタサイトを有する領域を定めるために基板上にマスクパターン(15)を形成し、このマスクパターンのエッジ(17a, 17b)が前記表面不規則部をもたらす、請求項2に記載の方法。

【請求項4】前記マスクパターンは、前記粒子の平均直径より少なくとも10倍大きい幅(w)の細長い溝(16)を定める、請求項3記載の方法。

【請求項5】前記集合構造内の粒子(3)は互いに化学的に結合する、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項6】前記粒子の表面の電荷を低減させることによりそれらを前記表面サイトから解放する液体で前記基板上の粒子(3)を処理することを含む、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項7】前記粒子の表面に結合することによりそれらを前記表面サイトから解放する成分を含む液体で前記基板上の粒子(3)を処理することを含む、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項8】前記液体は、前記集合構造内の隣接する粒子を化学的に互いに結合する成分を含む請求項5または6記載の方法。

【請求項9】前記成分はアルカン・チオールを有する請求項5または6記載の方法。

【請求項10】前記成分はアルカン・ジチオール、アリルジチオール、または、ジイソニトリルを有する請求項7記載の方法。

【請求項11】前記成分はエタノール溶液中で前記基板に対して適用される、請求項8または9記載の方法。

【請求項12】前記粒子は、少なくともほぼ単層で前記レセプタサイトに被着される、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項13】前記粒子(3)には前記第2の極性の表面吸着イオン(5)が付与される、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項14】前記吸着イオンはシトラート・イオンである請求項13記載の方法。

【請求項15】前記粒子は金属またはその酸化物から形成される、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項16】前記粒子は、Au, Ag, Pd, Pt, Ti, Cu, Cd, Hg, AlもしくはNi, またはSiO₂, Al₂O₃, NiOもしくはTiO₂から形成される請求項15記載の方法。

【請求項17】前記粒子は半導体から形成される、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項18】前記粒子は、Si, CdSまたはCdSeから形成される請求項17記載の方法。

【請求項19】前記粒子は10nmまたはそれ以下の平均直径を有する、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項20】前記粒子は2nm+/-10%の直径を有する請求項19記載の方法。

【請求項21】前記粒子に対するレセプタサイトを設けるためにカップリング剤で前記基板の表面を処理することを含む、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項22】前記基板は絶縁表面を有し、前記カップリング剤は当該表面上にレセプタサイトをもたらす請求項21記載の方法。

【請求項23】前記基板(2)はシリコンからなり、有機シランで処理されるSiO₂層を有する請求項21または22記載の方法。

【請求項24】前記有機シランはアミノ官能シランである請求項23記載の方法。

【請求項25】前記有機シランは3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、または3-アミノプロピルトリメトキシシラン、または3-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメトキシシランにより構成される請求項24記載の方法。

【請求項26】前記基板は前記粒子の水性懸濁液にさらされる請求項8~25のいずれか1つに記載の方法。

【請求項27】基板をカップリング剤で処理した後、粒子の水性懸濁液中に浸す前に、洗浄することを含む請求項26記載の方法。

【請求項28】前記集合構造に電氣的に接続される基板上の電極を設けることを含む、先行する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項29】先行する請求項のいずれかに記載の方法により形成される集合構造を有する電気デバイス。

【請求項30】前記集合構造に沿った単一電子トンネリングに対するクーロン・ブロックードにより電子移動が決定される単一電子トランジスタを有する請求項29記載のデバイス。

【請求項31】室温で動作する請求項30記載のデバイス。

【請求項32】前記集合構造は実質的に単層の厚さからなり、または低次元構造のものである、先行する請求項のいずれかに記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上にナノメータ・スケールの粒子(particles)を成長させる方法に関し、単一電子トランジスタやメモリデバイスのような量子電子デバイスの製造への特定の用途(但し、他を排するものではない)に関する。

【0002】

【従来の技術】個々の電子の流れを操作する量子電子デバイスは既知であり、W. Chen, H. Ahmed およびK. Nakazato, Appl. Phys. Lett. vol. 66, 3383 (1995)を参照されたい。これらの従来デバイスは、単一電子トンネリングに対するクーロン・ブロッケード(Coulomb blockade)を呈するナノメータ・スケールで形成された伝導島であるいわゆる量子ドットを利用する。この効果によれば、島の荷電エネルギーは周囲の熱エネルギーより大きく、その結果、一旦、単一の電子が入り込むことにより荷電されると、一つの電子が出て行くまでそのドットには更なる電子は入り込むことができない。量子電子デバイスは、この効果を用いて、量子ドットに出入りする単一電子(single electrons)を操作するものであり、典型的には、電子が局在する金属または半導体の量子ドットと、単一電子がこれを介して出入りする誘電トンネリング障壁と、当該ドットを静電的にバイアスするか、または、障壁を介して当該ドットへ電子を供給する電極(electrodes)とにより構成される。

【0003】このようなシステムに対するクーロン・ブロッケード効果は、Hermann Grabert およびMichel H. Devoretによる "Single Charge Tunneling" (Plenum Press, New York, 1992) pp.1-3に、概説されている。この文献から、単一電子デバイスにおいてクーロン・ブロッケード効果を実現するためには、次のような2つの基本的な要件があることが分かる。

【0004】

$$E_c = e^2 / 2C \gg kT \quad (1)$$

$$R_T \gg R_x = h / e^2 \quad (2)$$

ここに、Tはデバイス動作温度、 R_T はトンネリング抵抗(tunneling resistance)、 $R_x = h / e^2$ は抵抗量子(resistance quantum)、 $E_c = e^2 / 2C$ はドット内で電子を局所化電子状態(localised electronic state)に置くために必要なエネルギーである。ここに、容量Cは、局所化状態の電子およびその空間的大きさ、すなわち、電荷分配の幾何学的形状(geometrical shape of the charge distribution)に関係する定数として定められる。この容量Cは、金属クラスタ(metal clusters)の場合には容易に定められ、また、半導体量子ドットの場合にも定めることができる。M. Macucci, Karl Hess およびG. J. Iafrate, "Electronic Energy Spectrum and the Concept of Capacitance in Quantum Dots", Phys. Rev. B, vol. 48, p. 17354 (1993)を参照されたい。

【0005】実用の単一電子デバイスは、室温、すなわち $T = 300^\circ \text{K}$ で動作することが望ましい。このことは、前記基準(1)から、容量Cが非常に小さくなければならない(例えば $C \ll 3 \times 10^{-14} \text{F}$)ことを意味している。

【0006】容量Cは、次のように、2つの異なる容量の和として指定することができる。

$$C = C_s + C_e$$

ここに C_s は自己容量(self-capacitance)であり、島と無限遠点(infinity)との間の容量により構成される。 C_e は、本デバイスのドットと周囲の電極との間の容量である。ドットの直径が10nmより小さくなると、自己容量 C_s は他方の容量 C_e よりかなり大きくなるので、これが主としてトータルの容量Cを決定する。したがって、室温での動作を保証するためには、ドットサイズは10nmより小さくしなければならない。しかしながら、10nmより小さいドットサイズのデバイスは、従来の電子ビームリソグラフィーを用いたのでは容易に製造することができない。これは、現在の最高の技術水準が容易に達成できるサイズよりも小さいからである。ナノメータ・スケールの粒子は、コロイド状粒子(colloidal particles)および分子クラスタ(molecular clusters)のように、化学的に10nmより小さい直径で設けることができることが知られている。例えば、シトラート金ゾル(citrate gold sols)中の金のコロイド状粒子は、2nmから100nmのサイズ範囲で設けられている。N. Uyeda, M. Nishino, およびE. SuitoによるColloidal and Interface Science vol. 43, p. 181 (1973)を参照されたい。また、1.4nmの金の金属コアサイズを有する配位子安定化した(ligand-stabilised)Au, クラスタも報告されている(G. Schon and U. Simon, Colloid Polym. Sci., vol. 273, pp.101-127, pp.202-218 (1995)を参照されたい)。これらの材料の大きな特徴の一つは、それらの粒子サイズの分布がよく定まっていることである。上記のUyeda et alに報告されているようなばらつきのないコロイド状Auの場合、サイズの分布は10%の標準偏差を有する。分子クラスタの場合、サイズ分布は原子スケール精度(atomic-scale accuracy)で決まる。これらのナノスケール粒子の平均直径は、開始材料溶液の体積比のような、粒子を構成する化学反応のパラメータにより決まる。粒子形成反応は巨視的な反応パラメータによって自発的に進行し、それらの反応には従来のリソグラフィック量子ドット製造において生じるサイズ制限がない。

【0008】金属酸化物表面上にコロイド状粒子を被覆(コーティング)する方法は1960年代から知られており、参考としてR. L. IllerによるJournal of Colloid and Interface Science, Vol. 21, pp 569-594 (1966)を参照されたい。また、シラン・カップラ(Silane Coupler)を用いて金属酸化物表面上へAu粒子を成長させる

ことは、A. Doron, E. KatzおよびI. WillmerによるLangmuir, vol. 11, pp 1313-1317 (1995)に報告されている。しかし、この技術の問題は、粒子の凝固が生じることであった。

【0009】単一電子デバイスの製造にクラスタ化学を応用することは、D. L. Klein, P.L. McEuen, J. E. B. Katari, R. RothおよびA. P. AlivisatosによるP11, Phys. Lett. 68, 2574 (1996)に記載されている。ナノメータ・スケールの金粒子束縛アルカン連鎖(gold particle ligated alkane chains)がトンネル障壁として用いられる。粒子は、基板状の金属電極間の、リソグラフィ的に定められた5 nmギャップ内に捕捉され、その再生は制限された。このアプローチは複雑なフィソグラフィ技術を必要とし、クラスタ化学で達成できる自己アセンブリ技術(self assembly techniques)を用いていなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】我々の同時継続中の、1996年2月5日に出願されたEP9630077 9. 4 (Art 54 (3) EPC)において、我々は、量子効果電子デバイスに用いて好適な、基板上に粒子間の間隔を制御しながら単層でナノメータ・スケールの金粒子を成長させる方法を記載している。また、我々の同時継続中の、1990年11月15日に出願されたEP96308283. 9 (Art 54 (3) EPC)において、我々は、ジチオールのエタノール溶液で金粒子の単層を処理することにより、金粒子のさらなる被覆単層を成長させることを記載している。しかしながら、デバイスによっては、ワイヤのようなより密接に詰め込んだ構造でナノメータ・スケールの粒子を組み立て、当該粒子構造をデバイスの他の特徴部への電気的接続を簡略化することが望ましい。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、個々の層の粒子が基板から解放され、それらが移動可能で、かつ、より密接に詰め込まれた集合構造へ合体することができる方法を提供する。

【0012】本発明によれば、基板上にナノメータ・スケールの粒子を成長させる方法であって、基板の表面上に第1の電気的極性のレセプタサイト(receptor sites)を設け、粒子に対して第2の逆極性の表面電荷を与えることにより基板上の前記表面サイトに当該粒子が引きつけられるようにし、さらに、当該粒子を表面サイトから解放することにより粒子が基板上を移動し集合構造へ合体するようにする方法を提供する。

【0013】当該集合構造は、基板に表面の不規則性をもたせて粒子が当該不規則部へ集まるようにすることにより、所望の位置で合体させることができる。この不規則部は、マスクパターンを用いて形成することができる。すなわち、このマスクパターンはレセプタサイトを

含む基板上の領域を定め、そのマスクのエッジが不規則部をもたらす。このマスクパターンは、粒子の平均直径より少なくとも10倍大きい幅を有する細長い溝を定めることができる。

【0014】粒子は、それらの表面に結合する成分を有する液体でそれらを処理して、基板表面の結合を壊すことにより、基板から解放することができる。当該成分はアルカン・チオール(alkane thiol)でありうる。当該成分は、例えばアルカン・ジチオール(alkane dithiol)であり、集合構造内の隣接した粒子同士を化学的に結合する。当該成分はエタノール溶液内で基板に適用できる。

【0015】粒子は、第2の極性の表面吸着されたイオン(例えばシトラート(citrate)イオン)を有しうる。

【0016】粒子は、金属または金属酸化物、例えばAuから形成しうる。但し、例えばAg, Pd, Pt, Ti, Cu, Cd, Hg, AlもしくはNi, またはSiO₂, Al₂O₃, NiOもしくはTiO₂のような他の材料を用いてもよい。

【0017】粒子は、10 nmまたはこれ以下の平均直径を有しうる。

【0018】基板に粒子を接着するために、その表面をカップリング剤で処理してレセプタ・サイトを設けることができる。例えば、基板がSiO₂層を有するシリコンからなる場合、これを、アミノ官能シラン(amino functional silane)のような有機シラン(organo-silane)で処理してレセプタ・サイトを設ける。

【0019】本方法は、室温で動作しうる量子電子デバイスの形成に用いることができる。電子の移動(transport)を制御するために、基板上に、集合構造に対して電気的に接続される電極を設けてもよい。このようにして出来上がったデバイスは、例えば、単一電子トランジスタとして用いることができる。この単一電子トランジスタでは、粒子の集合構造に沿った単一電子トンネリングに対するクーロン・ブロックード(Coulomb blockade)により電子移動が決定される。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明をよりよく理解するために、本発明の実施例を、以下、添付の図面を参照しながら一例として説明する。

【0021】説明すべき本発明による方法の実施例において、10 nmの公称直径および1 nm(+/-10%)の標準偏差を有する金粒子を、図1に示すSi結晶基板2上に熱成長させた1ミクロン厚のSiO₂膜1上に成長させる。金のナノスケール粒子は種々の異なる方法で用意することができる。これらの粒子は、上記Uyeda et alに記載されているように、HAuCl₄・4H₂Oの溶液とナトリウム・シトラート(sodium citrate)を混合することによる沈殿法で製造することができる。ナノスケールの成長粒子の直径は、両溶液の濃度に依存する。この溶液の混合は室温で行う。この結果得られる沈

殿物には、表面吸着されたシトラート・イオンを有するナノスケールAu粒子を含む。このような粒子のコロイド状懸濁液は、所定の平均粒子サイズおよび直径範囲分布のものが、Nanoprobes Inc, 25E Loop Road Ste. 124, Stony Brook, NY 11790.3350 USAから購入することができる。この粒子は水性懸濁液(aqueous suspension)として供給される。吸着されたシトラート・イオンはAu粒子に対して負の電荷を与える。以下に説明する例では、使用する金コロイド状粒子(GCP: gold colloidal particle)シトラート溶液は、D. A. HandleyによるColloidal Gold - Principles, Methods and Applications, M. A. Hayat編, Academic Press, New York, 1989 Vol. 1, p13に記載されたレシピによって準備した。

【0022】ここで、図1(a)に示した基板について考慮する。この基板は、まず最初に、簡単な(30秒)酸素プラズマ灰化(oxygen plasma ashing)で清浄する。ついで、この基板を、後述するようなカップリング剤の希釈水溶液に浸す。これにより、金粒子が均等な間隔で単層として接着した基板の表面が準備される。この例では、カップリング剤はアミノ官能シランからなる。この基板を、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (APTMS)の2.3 mM水溶液内に5分間、浸した。次に、基板を溶液から出して、蒸留水の2つの槽内ですすぎ、窒素ガン(nitrogen gun)で乾燥させ、炉内で120°Cで30分間ベークした。

【0023】ついで、APTMS処理した基板1をGCP溶液中に8~12時間浸し、2つの蒸留水槽内で洗浄し、窒素ガンで乾燥させた。

【0024】シランカップリング剤のSiO₂表面への吸着メカニズムは、詳細に研究されており、K. C. Vrancken, P. Van Der Voort, K. Grobert, および E. F. Van Santによるin Chemically Modified Surfaces, J. J. Peseck編, I. E. Lergh (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994) pp. 46-57に記載されている。図1(a)に示すように、SiO₂表面1は、雰囲気中にさらされたときヒドロキシル(hydroxyl)基で終端されることがよく知られている。吸着されたヒドロキシル基濃度は、典型的には、nm²当たり5分子のレベルである。カップリング剤のアミノ官能シラン分子は、図1(b)に示すように、これらのサイトにあるヒドロキシルイオンを置換する。アミノ官能シランは、水溶液内で加水分解され、水分子の助力を得て、表面1に水素結合(hydrogen bonds)を形成する。この物理吸着(physisorption)の後、アミノ基の触媒作用により、シランの直接縮合(direct condensation) (化学吸着)が生じ、基板のシリコンとシロキサン結合(siloxane bonds)を形成する。その結果、図1(c)に示すように、APTMS分子は、それらの自由アミノ基が層4内で基板から遠ざかるように方向付けられる。このシラン処理されたサンプルを水

性シトラートGCPに浸すと、アミノ基がプロトン化され、これにより、図1(b)に示すように基板に対して正の表面電荷が与えられる。

【0025】GCPから負に荷電されたAuは、正に荷電されている基板表面に引きつけられ、被着する。アミノ基は、イオン化されたシトラート吸着質より金に対する親和性が強いので、金粒子は、基板2の表面1上に固定される。より詳細は、A. Doron et alによるLangmuir 11, 1313 (1995)およびK. C. Graber et alによるJ. Am. Chem. Soc. 118, 1148 (1996)を参照されたい。Au粒子3の単層の被覆の後、SiO₂表面1上の変化は中和される。これにより、基板上にさらなる粒子層が被着されるのを防止する。このようにして単層が形成される。

【0026】図2に示すように、Au粒子3上の負の表面電荷5は、隣接する粒子を電気的に互いに反発させ、その結果、単層内に規則的な相互粒子間隔が確立される。さらなる詳細は、上記EP 963 007 79. 4を参照されたい。よって、近接した詰め込み濃度に達する前に成長プロセスは自己停止する。このことはある場合には好ましいものであり得るが、他のデバイスにおいてはワイヤのような構造を得るためにより密接した詰め込み濃度を有することが好ましく、本発明ではこの問題について論ずる。

【0027】本発明によれば、図1および2で説明したプロセスにより形成されたGCP単層を、液体の界面活性剤(surfactant)で処理する。この液体界面活性剤は、成長したAu粒子3を基板2から解放し、なお実質的に単層内で移動可能とすることにより、集合構造に合体させる。

【0028】図3に、成長したAu粒子3をアルカンチオールすなわちHS(CH₂)_nCH₃で処理する一例を示す。これにより置換反応が生じる。図3(b)に示すように、分子は、Auコロイダル粒子3に吸着されたシトラートイオンに置き換わることができる。また、チオールは、(アルカンチオール内の)イオウの金に対するより強い親和性のため、APTMS層4のアミノ基と粒子3の金原子との間の結合に置き換わることができる。その結果、Au粒子3は、その粒子3の表面を不活性にするチオール分子で囲まれるようになる。

【0029】図3(c)に示すように、先に層4への結合により固定された金粒子3は、ここに至って解放され、基板2の表面上を移動可能となる。よって、これらの解放された金粒子は基板表面上で移動し、係留されるべき位置を探し求める。これらの粒子が表面上を移動している間に、これらは、Au粒子と基板との間のファンデルワールス(van der Waals)力により弱く保持される。その結果、粒子は互いに衝突し、基板上に六角形状に詰め込まれた2次元格子を形成する。

【0030】基板表面が段差やねじれ(kink)のような不規則部を有する場合、基板上の可動のAu粒子はまずそ

の表面不規則部に捕捉され、ついで、当該表面不規則部の形状に案内されるように自己組織パターンを形成する。このようにして形成したデバイスの具体的な例を以下に説明する。

【0031】ここで図4に、Au粒子単層のための界面活性剤として、図3で前述したようなアルカンチオール代わりにジチオール分子を用いることの効果を示す。ジチオール分子すなわちHS(CH₂)_nSHを界面活性剤として用いたとき、Au粒子単層は幾分異なる方法で置換反応により変形される。上述したチオールに対する場合と同じく、ジチオールは、アミノ基の結合に比べて、ジチオール分子中のイオウ原子の、粒子3の金に対するより強い親和性のために、Au粒子へのAPTMS結合に取って代わり、その結果、Au粒子3は基板から解放され、表面を移動可能となる。さらに、これらの粒子は互いに結合される。

【0032】アリルジチオール(Aryldithiol)、ジイソニトリル(di-isonitriles)は、アルカンチオールの代替物として使用できる。

【0033】図4(a)に、2個のAu粒子3が基板2上のSiO₂層に結合されている様子を示す。層4を形成しているAPTMS分子6は、アルカン鎖8の一端においてアミノ基7を有する。アルカン鎖8の他端は、SiO₂層1へのシロキサン結合9により終端されている。前述したように、Au粒子は、単層に成長されるとき、APTMS層4の分子6に受け入れられ、アミノ基7がAu-NH結合10を形成することによりAu粒子を基板上に固定する。

【0034】図4(b)は、基板をジチオール溶液に浸したときの状況を示す。ジチオール分子11は概略的に示しており、両端をメルカプタン基-SH(13で示す)で終端されたアルカン鎖12からなる。このメルカプタン基は、吸着されたシトラートイオン5より金に対する強い親和性を示し、よって、各Au粒子の表面に接着される。また、メルカプタン基は、APTMS分子6のアミノ基7より金に対する強い親和性を有し、その結果、Au粒子3はSiO₂層1から解放される。

【0035】図4(c)において、可動のAu粒子3は互いに接触し、その結果として自由なメルカプタン基13は、隣接するAu粒子に結合して、それらを一緒に固定する。この様子を図4(c)の分子11aにより示す。実際、解放されたAu粒子3は合体し、より大きな固まりとなる。その結果、Au粒子は自身の移動性を弱める。出来上がった構造は、基板に対してファン・デル・ワールス力により緩く結合されたAu粒子3の鎖からなる。この鎖は、以下に詳述するように、単一電子デバイスに利用することができる。

【0036】これらのプロセスを用いる単一電子トランジスタの実例を以下に説明する。図5を参照して、単一電子トランジスタを製造する第1の方法を説明

する。図5(a)において、基板2は、前述のように、その上に熱成長させた1ミクロン厚のSiO₂膜1を有する。この膜1は100nmのPMMAマスク15により被覆される。従来のリソグラフィー技術により、このPMMAマスクに細長いスリット16を形成し、SiO₂絶縁層1を露出させた。これにより得られる溝の幅wは30nmである。

【0037】ついで、前述のように基板を処理して、溝内に選択的にAPTMSの層4を形成した。ついで、前述した方法で、APTMSコーティング4上に金粒子の層を成長させた。このようにして、溝の底部にのみ金のコーティングが得られた。このコーティングの金粒子3は、図5(b)の基板の平面図に明確に示されている。

【0038】その後、金粒子層をアルカンチオールで処理する。図5(b)に対応するサブ単層被覆サンプルをアルカンチオールの一例としての、1ドデカンチオール(1-dodecanethiol)(CH₃(CH₂)₁₁SH)の5mMエタノール溶液に24時間浸し、エタノール槽ですすぎ、窒素ガンを乾燥させる。この処理の効果を図5

(c)に示す。溝16の長手方向エッジ17a、bが表面不規則部を定め、ここに、可動の金粒子3が合体集合し、溝のサイドエッジの長さ方向に沿って走る細長いワイヤを形成する。このように、粒子3の鎖への自己組織化は図3で説明した置換反応および粒子の溝エッジへの表面移動により生じる。粒子が直線的な鎖を形成することを保証するために、単層成長プロセス中、溝内に供給される粒子の個数を注意深く制御する必要がある。さらに、溝の幅は粒子直径の10倍より小さくしなければならない。この例では、溝の幅は30nmであり、粒子直径は4nmである。

【0039】鎖の中の隣接する粒子間の接続を強固にするために、粒子鎖の形成後にこの構造をさらにジチオールで処理してもよい。これにより、図4を参照して前述したように共有結合的に(covalently)粒子を結合させる。

【0040】出来上がった鎖19a、19bは単一電子トランジスタにおける能動的な電子移動のために利用することができる。このために、粒子鎖上に電極パターンを形成する。図5(d)において、ソース29、ドレイン21、およびゲート22の電極の形成について説明する。40nm厚の650,000分子量のポリメチルメタクリレート(PMA)と、60nm厚の1,150,000分子量のPMMAからなる2層レジスト系をレジストパターン化に用いた。このレジスト系に80kV電子ビームを照射し、この照射されたレジストを2エトキシエタノール(2-thoxyethanol):メタノール=3:7の混合液で現像した。その後、真空蒸着(vacuum evaporation)を行って、接着層としての5nm厚のCr膜およびこのCr膜上に20nm厚のAu膜を形成した。その後、このサンプルをアセトン内に~12時間浸すことによ

り、金属膜をリフトオフし、ついで、超音波攪拌(ultrasonic agitation)、イソプロパノール(isopropanol)によるすすぎ、および窒素ガンによる乾燥を行った。

【0041】図5(d)に金属電極パターンの平面図を示す。ストライプ電極は30nm幅であり、フォトリソグラフィにより定めたボンディングパッドに接続した。図5(d)において、“S”、“G”、“D”は、それぞれソース、ゲート、ドレインを示す。ソースSおよびドレインDのストライプ電極は粒子鎖上に被覆し、これによりこの鎖を金属ストライプに電氣的に接続する一方、ゲート電極Gは、鎖には接続されず、溝または鎖の側縁から30nm離れた位置に配置される。これらの要素により単一電子トランジスタ(SET)が構成される。この図において、電極Dは、上側と下側のソース電極を有する複数のSETにより共有されていることに留意されたい。図5(d)に示した構成では4個のSETが集積化されている。

【0042】図6を参照して、以下、本発明による他のデバイスを説明する。図6(a)に示すように、ソース23、ドレイン24およびゲート25の電極は、Si基板1上に熱成長させた200nm厚のSiO₂層上に形成される。これらのソースドレインおよびゲート電極は、従来の電子ビームリソグラフィ技術により形成される。ソース23およびドレイン24は15nmだけ離して配置される。電極を設けるために、40nm厚の650,000分子量のPMMAと、60nm厚の1,150,000分子量のPMMAからなる2層レジスト系をレジストパターン化に用いた。このレジスト系に80kV電子ビームを照射し、この照射されたレジストを2エトキシエタノール(2-thoxyethanol):メタノール=3:7の混合液で現像した。その後、真空蒸着を行って、接着層としての5nm厚のCr膜およびこのCr膜上に20nm厚のAu膜を形成し、ついで、20nm厚のAu膜をCr層の上に形成した。その後、このサンプルをアセトン内に~12時間浸すことにより、金属膜をリフトオフし、ついで、超音波攪拌、イソプロパノールによるすすぎ、および窒素ガンによる乾燥を行った。15nmギャップの近傍における金属電極の平面図を図6(b)に示す。電極23, 24, 25は、それ自体周知の方法でフォトリソグラフィにより定められたボンディングパッド(図示せず)に接続される。図6(a)の電極パターンを有するサンプルを、簡単な(~30秒)酸素プラズマ灰化で清浄した。その後、APTMS処理、続いてGCP溶液浸漬を前述のように実行し、図6(b)に示すような実質的に単層のAu粒子3のパターンを形成する。図1、図2で前述したように粒子間の静電的反発によりAu粒子3はほぼ規則的な間隔で離れて配置される。

【0043】その後、図4で説明した方法で粒子変化を誘起するためにジチオールを用いてサンプルを処理し

た。この粒子変化は基板表面全体にわたって生じるため、ソース電極23とドレイン電極24との間のギャップは、粒子鎖の一つによってブリッジすることができる。この構成を図6(c)に示す。すなわち、粒子鎖26はソースおよびドレイン電極23, 24をブリッジしている。粒子鎖26を通る電子の移動は、クーロン・ブロックード効果を呈し、よって、このデバイスは単一電子トランジスタの態様で動作する。

【0044】上述した方法の種々の変形および変更は本発明の範囲内に入る。例えば、Ag, Pd, Pt, Ti, Cu, Cd, Hg, Al, Ni等の、Au以外の他のコロイド状粒子、SiO₂, Al₂O₃, NiO, TiO₂等の金属酸化物、およびSi, CdS, CdSe等の半導体粒子も使用可能である。

【0045】また、配位子安定化したAu₁₃クラスタ上に適当な有機界面活性剤を付着することにより、当該クラスタに電荷を与えることができ、このようなクラスタ材料に対して本成長方法を適用可能である。このような材料の形成のためには、前記Schon et alを参照されたい。

【0046】シランカップリング剤は、異なる官能基を有する種々の有機シランから選択することができる。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(3-amino propyltrimethoxysilane)および3-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメトキシシラン(3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane)を、APTMSと殆ど同じ方法で用いることができる。これらのシランカブラー分子に一体化されたアミノ基の個数は異なるので、これらは、当該シランカブラー分子内の当該アミノ基により誘起された基板表面電荷の違いを反映して、若干異なる分子間距離を与える。また、水溶液中で、-COO⁻の形で負の電荷を残して解離するカルボキシル基(-COOH)のような他の基とアミノ基を置換することにより、電荷極性を変えることもできる。この場合、これに応じて粒子上の電荷極性は変化する。

【0047】さらに、基板材料の適当な組み合わせと共に、粒子の基板付着剤として、長鎖n-アルカンエチル(HS(CH₂)_nX, X=COOH, CH₂NH₂等)を用いることもできる。これらの界面活性剤材料は、Au膜を成長させた基板表面上に高秩序の単層形成を示す。この詳細は、R. G. Nuzzo, L. H. DuboisおよびD. L. AllaraによるJ. Am. Chem. Soc., vol. 112, pp. 558-569 (1990)に記載されている。テール基(tail group)として適当な官能基Xを選択することにより、シランカブラーと同様にして表面電荷を生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 SiO₂基板の概略断面図(a)、有機シランカップリング剤で処理した後の基板の断面図(b)、および粒子成長プロセスの概略断面図(c)である。

【図2】 基板上へのナノメータ・スケールの粒子の成長を例示する概略断面図である。

【図3】 成長させた粒子と基板との間の分子結合の説明図(a)、アルカン・チオールを基板に作用させたときに生じる置換反応の説明図(b)、およびアルカン・チオールに応じて粒子がどのように解放されるかの説明図(c)である。

【図4】 (a)(b)(c)はアルカン・ジチオールを用いた置換反応の間に基板からAu粒子が解放される段階の説明図であり、どのようにして、最初に隣接した10 粒子が基板に対して結合し(a)、解放され(b)、ついで互いに結合されるかを示す。

【図5】 本発明の電子デバイスを製造するために用いられる基板の断面図(a)、図5(a)に示したデバイスの平面図、成長させた金粒子がマスクパターンのエッジへ移動する置換反応後の図5(b)に対応する図(c)、および単一電子トランジスタとして使用するために図5(c)のデバイスに負荷された電極の説明図(d)である。

【図6】 本発明による他のデバイスの製造に用いる基*20

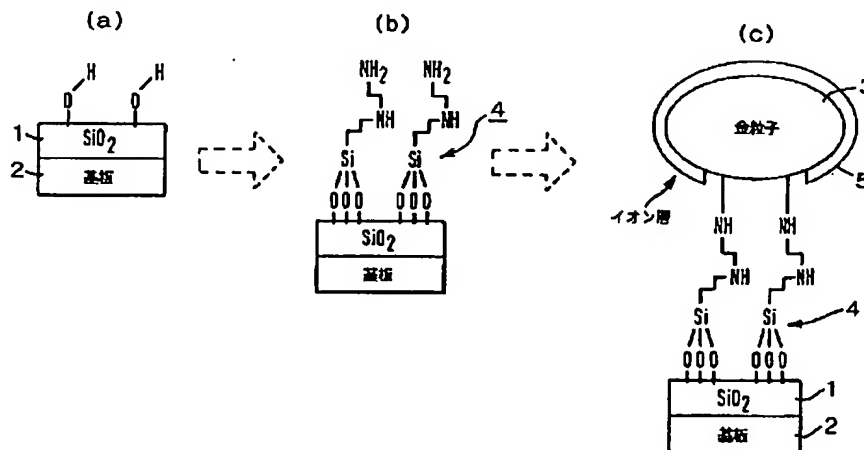
* 板の説明図(a)、Au粒子単層の付加後の図6(a)の基板の説明図(b)、および成長させたAu粒子の集合を引き起こす置換反応後の図6(b)のデバイスの説明図(c)である。

【符号の説明】

- 1 SiO₂膜
- 2 基板
- 3 Au粒子
- 4 APTMS層
- 5 イオン層
- 6 APTMS分子
- 7 アミノ基
- 9 シロキサン結合
- 13メルカプトタン基
- 16 溝
- 23 ソース電極
- 24 ドレイン電極
- 25 ゲート電極
- 26 粒子鎖

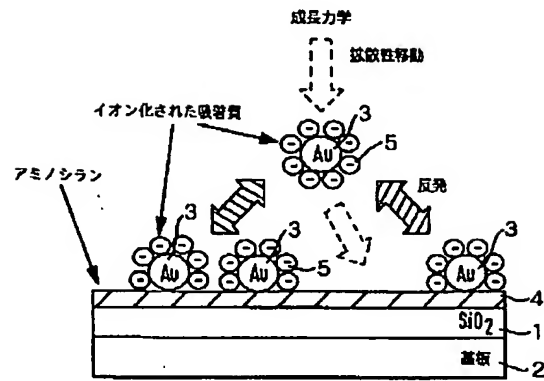
【図1】

図1



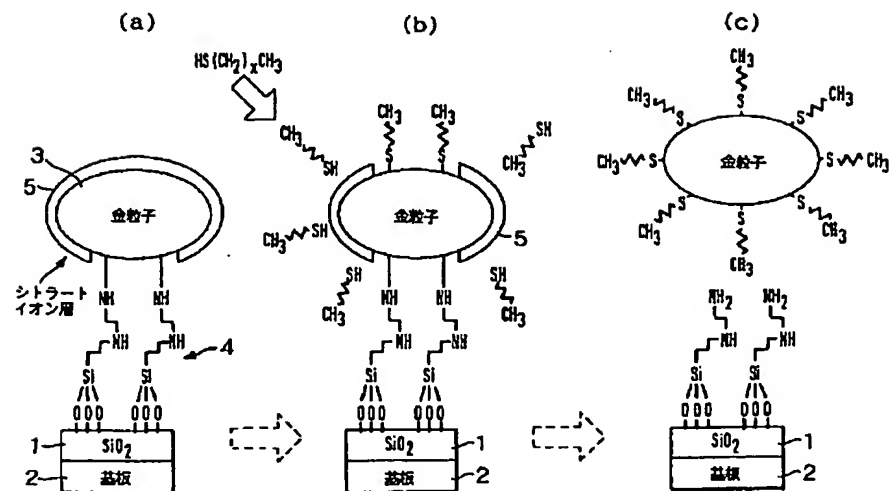
【図2】

図2



【図3】

図3



フロントページの続き

(72)発明者 ハルーン アーメド
イギリス国、ケンブリッジ シー・ビー3
9エイチ・ビー、ミリントン ロード
28

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.